

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-223500

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 4/24

(21)Application number : 08-029121

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 16.02.1996

(72)Inventor : ONISHI MASUHIRO
KUROKUZUHARA MINORU
OSHITANI MASAHIKO

(54) NICKEL HYDROGEN BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed nickel hydrogen battery with high capacity by controlling the discharge reserving amount with a hydrogen storage electrode prepared by adding a metal oxide or a metal hydroxide to hydrogen storage alloy powder.

SOLUTION: A suitable amount of cobalt monoxide powder is added to hydrogen storage alloy powder whose basic structure is MmNi₅ comprising misch metal (Mm) which is a mixture of rare earth metals and nickel (Ni) to produce an active material, a carboxymethylcellulose aqueous solution serving as a thickening agent is added to the active material, they are mixed to prepare a pasty material, the specified amount of pasty material is filled in a nickel porous substrate, and they are dried, then pressed to obtain a hydrogen storage electrode. By adding a suitable amount of cobalt monoxide to the hydrogen storage alloy electrode, discharge reserving amount can be reduced. Thereby, a sealed nickel hydrogen battery with high capacity is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-223500

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/48			H 0 1 M 4/48	
4/24			4/24	J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-29121

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月16日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 大西 益弘

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72) 発明者 黒葛原 実

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72) 発明者 押谷 政彦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 ニッケル水素電池

(57) 【要約】

【目的】 放電リザーブ量をコントロールすることにより高容量な密閉式ニッケル水素電池を提供することを目的とする。

【構成】 主活物質である水酸化ニッケルに2価コバルト化合物又は金属コバルトの1種以上を添加したペースト式ニッケル電極を用いるニッケル水素電池において、水素吸蔵合金に金属の酸化物又は水酸化物を添加した水素吸蔵電極を用いるニッケル水素電池とすることで、上記目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主活物質である水酸化ニッケルに 2 価コバルト化合物又は金属コバルトの 1 種以上を添加したペースト式ニッケル電極を用いるニッケル水素電池において、水素吸蔵合金に金属の酸化物又は水酸化物を添加した水素吸蔵電極を用いることを特徴とするニッケル水素電池。

【請求項 2】 前記金属が、水素吸蔵電極の作動範囲において金属状態を維持できる請求項 1 記載のニッケル水素電池。

【請求項 3】 前記金属が、Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ag, Pb から選ばれた 1 種以上である請求項 1 記載のニッケル水素電池。

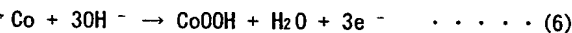
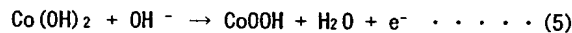
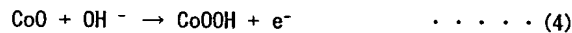
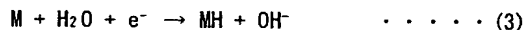
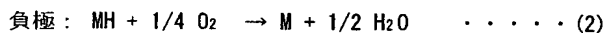
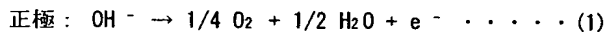
【請求項 4】 前記金属の酸化物又は水酸化物の添加量が次式、

金属の酸化物又は水酸化物が金属に還元される電気量 ≤ 正極に添加された前記 2 価コバルト化合物又は金属コバルトが 3 価化合物に変化する電気量、で示される請求項 1 記載のニッケル水素電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【0005】この負極のリザーブバランスにおいて放電リザーブは、主に正極に添加されている 2 価コバルト化合物である CoO , $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, $\beta\text{-Co(OH)}_2$ あるいは金属※



【0007】これらコバルト添加剤は、元々上記反応によって導電性に優れたオキシ水酸化コバルトの導電性ネットワークを正極中に形成することにより、正極活物質の利用効率を 95% 以上まで向上させることが目的で添加されているが、もう一方でこのオキシ水酸化コバルトが不可逆性を有することから、正極において導電性ネットワーク形成に消費された電気量分だけ負極において見かけ上充放電反応に関与しない水素の蓄積、即ち、放電リザーブ量を形成することになる。放電リザーブは見かけ上充放電反応に関与しないように思われるが、実際には放電末期および高率放電時に負極による電位低下を抑制し、正極容量を最後まで放電させる働きがあり、電池設計において不可欠である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したようにコバルト添加剤の本来の目的は正極の利用効率向上であり、放電リザーブはこの反応により 2 次的に形成されることから、現在の放電リザーブ量は必要量と一致しておらず、むしろ過剰である。従って、ニッケル水素電池の更なる高容量化のためには、放電リザーブ量を限界ま

*【発明の属する技術分野】本発明はニッケル水素電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ニッケル水素電池は従来のニッケルカドミウム電池などに比べ高容量かつ低公害性であることから、近年急速に発展しているラップトップコンピューター、携帯電話、ハンディビデオなどのポータブルエレクトロニクス機器の電源としての用途が拡大しつつある。しかしながら、現在のニッケル水素電池の容量はポータブルエレクトロニクス機器にとって充分なものではなく、更なる高容量化が要求されている。

【0003】現在、密閉式ニッケル水素電池は、図 1 に示す如く、正極容量よりも負極容量の方が大きく、正極が満充電になっても負極には未充電部が存在するように設計されている。これにより、充電末期には正極から酸素ガスだけが発生することになり、また正極から発生する酸素ガスは負極で吸収されることによって密閉性が維持されている。即ち、ニッケル水素電池の過充電時の酸素ガス吸収反応は、下記の通りである。

【0004】

※コバルトが初充電において 3 価に酸化される反応によって形成される。その反応は下記の通りである。

【0006】

で削減する必要がある。しかし、コバルト添加剤量のむやみやみ削減は、正極活物質の利用効率低下、即ち放電容量低下を生じることから困難である。つまり、上述のコバルト添加剤の反応式において反応 (4)、(5) が 1 電子反応であり、反応 (6) が 3 電子反応であることから、現在の放電リザーブ量の下限値は 2 価コバルト化合物を用いた場合であり、それ以上の削減は困難である。また、余分な放電リザーブを含んだ負極容量を設計することはコスト高の原因ともなる。

【0009】本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、放電リザーブ量をコントロールすることにより高容量な密閉式ニッケル水素電池を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のニッケル水素電池は、主活物質である水酸化ニッケル粉末に 2 価コバルト化合物である CoO , $\alpha\text{-Co(OH)}_2$, $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 又は金属コバルトの 1 種以上を添加したペースト式ニッケル電極を用いるニッケル水素電池において、水素吸蔵合金粉末に金属の酸化物又は水酸化物を添加した水素吸蔵電極を用いるものである。また、前記金属が、通常の水素吸蔵電

極の作動範囲において金属状態を維持できるものであり、好ましくは Co, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ag, Pb から選ばれた 1 種以上のものである。更に前記金属の酸化物又は水酸化物の添加量が次式、金属の酸化物又は水酸化物が金属に還元される電気量 \leq 正極に添加された前記 2 価コバルト化合物又は金属コバルトが 3 価化合物に変化する電気量、で示されるものである。

【0011】水素吸蔵合金粉末に金属の酸化物あるいは水酸化物を添加し、この添加剤が初充電により還元される電気量で必要以上の放電リザーブの形成を相殺する。前記金属の酸化物あるいは水酸化物は初充電において還元された後、通常の水素吸蔵電極の作動範囲において金属状態を維持することが必要であり、水素吸蔵電極の電極反応に対し触媒作用を有するものであることが望ましい。また、その添加量は必要以上の放電リザーブの形成を相殺するだけの量であり、放電リザーブを完全に無くしてしまう量であってはならない。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の詳細を実施例において説明する。本発明の水素吸蔵電極は、MmNi₅ を基本構造とする水素吸蔵合金粉末に一酸化コバルト粉末を 3wt% 混合した活物質に、増粘剤として加水分解珪酸ソーダの 0.5wt% 水溶液を 27wt% 加えてペースト状とし、約 95% の多孔度のニッケル金属多孔基板に所定量 (1600mAh 相当分) を充填して、乾燥後プレス加圧することによって得た。なお、Mm は希土類元素の混合物であるミッシュメタルである。また、比較のため一酸化コバルト粉末を混合していない水素吸蔵電極についても同様に作成した。

【0013】ニッケル電極は、水酸化ニッケル粉末に一酸化コバルト粉末を 10wt% 混合した活物質に増粘剤として加水分解珪酸ソーダの 0.5wt% 水溶液を 27wt% 加えてペースト状とし、約 95% の多孔度のニッケル金属多孔基板に所定量 (1000mAh 相当) を充填して、乾燥後プレス加圧することによって得た。

【0014】これらのニッケル電極と水素吸蔵電極 (容量比 $-/+ = 1.6$) をセパレータを介して旋回させ、6.8N 水酸化カリウム水溶液を注液後密閉し、AA サイズの円筒型密閉式ニッケル水素電池を得た。これらの電池に対して、充電は 0.1C 率で基準容量の 150%、放電は 0.2C 率で 1.0V までとした条件で 3 サイクル試験を行ない、容量確認後、放電済みの電池を解体し、取り出した水素吸蔵電極を充電済みのニッケル電極とセパレータを介して組み合わせ、開放型で液過剰のセルにて 0.2C 率で -600mV vs. Hg/HgO まで放電し、放電リザーブ量を測定した。放電リザーブ量を表 1 に示す。

【0015】

【表 1】

	放電リザーブ量
本発明品	153mAh
ブランク	249mAh

【0016】このように、負極への一酸化コバルト粉末の添加により放電リザーブ量を現状より削減することができる。これにより本発明品は水素吸蔵電極の全体容量の削減および電池容量の増加が可能となる。

【0017】

【発明の効果】上述のように、本発明は主活物質である水酸化ニッケル粉末に 2 価コバルト化合物又は金属コバルトの 1 種以上を添加したペースト式ニッケル電極を用いるニッケル水素電池において、水素吸蔵合金に金属の酸化物又は水酸化物を添加した水素吸蔵電極を用いることにより、高容量な密閉式ニッケル水素電池を提供することができるので、その工業的価値は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】密閉式電池のリザーブバランスを示す図である。

【図 1】

